

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



Helena Gusak 1286/13

KEMIJSKA KAKVOĆA OTPADNIH VODA BRODSKO-POSAVSKE ŽUPANIJE

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2016. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI

POLJOPRIVREDNI ODJEL

PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**KEMIJSKA KAKVOĆA OTPADNIH VODA
BRODSKO-POSAVSKE ŽUPANIJE**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA KEMIJA HRANE

MENTOR: dr. sc. Valentina Obradović

STUDENT: Helena Gusak

Matični broj studenta: 0253038048

Požega, 2016. godine

Sažetak:

Zadatak ovog završnog rada bio je odrediti kemijsku kakvoću otpadnih voda Brodsko-posavske županije na osnovu dobivenih podataka. Analizirani su uzorci otpadnih voda Brodsko-posavske županije tijekom cijele 2015. godine. Zdravstvena ispravnost je utvrđena u skladu sa važećom zakonskom regulativom. Korištene su analitičke metode propisane pravilnicima i normama, a analiza je obavljena u ovlaštenom laboratoriju za analizu voda Zavoda za javno zdravstvo. Na osnovu provedenih analiza, utvrđeno je kako nisu svi uzorci vode zdravstveno ispravni jer analizirani parametri kod određenih voda nisu zadovoljili propisane vrijednosti Pravilnika i Vodopravne dozvole.

Ključne riječi: kemijska kakvoća vode, Brodsko-posavska županija, otpadna voda

Abstract:

Assignment of this thesis was to determine chemical quality of waste waters in Brodsko-posavska county on base of given results. Samples of waste waters in Brodsko-posavska county were analysed through whole 2015. Sanitary legitimacy was determined with valid law regulations. Analytic methods were used are regulated by ordinances and standards, and analysis was performed in certified laboratory for analysis of waters in institute of public health. Based on conducted analysis, it was determined that not all samples of water were medical valid because analysed parameters at specific waters did not satisfy regulated values of ordinance and Water Management Permit.

Key words: Chemical water quality, Brodsko-posavska county, Waste water

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	2
2.1. Općenito o vodi	2
2.2. Otpadna voda.....	3
2.2.1. Kućanske otpadne voda.....	3
2.2.2. Industrijske otpadne vode.....	4
2.2.3. Oborinske otpadne vode.....	4
2.3. Utjecaj ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda	5
2.3.1. Obrada otpadnih voda	6
2.3.2. Pročišćavanje otpadnih voda.....	6
2.4. Zakonski propisi o otpadnim vodama	14
2.5. Metode određivanja kakvoće otpadnih voda.....	15
2.6. Uzorkovanje.....	16
3. MATERIJALI I METODE.....	18
3.1. Zadatak.....	18
3.2. Instrumenti i uređaji	18
3.3. Metode određivanja.....	18
3.3.1. Određivanje biokemijske i kemijske potrošnje kisika.....	18
3.3.2. Određivanje utroška KmnO_4	20
3.3.3. Određivanje pH vrijednosti	21
3.3.4. Određivanje dušika i njegovih spojeva	22
3.3.5. Određivanje fosfata	22
3.3.6. Određivanje deterdženata	23
3.3.7. Određivanje boje	23

3.3.8. Određivanje suspendirane tvari	23
3.3.9. Određivanje željeza	24
4. REZULTATI	25
5. RASPRAVA	27
6. ZAKLJUČAK	28
7. LITERATURA	29

1.UVOD

Suvremeno doba obilježeno je brigom o okolišu i zaštitom vodenih sustava. Međutim, zabilježena je i sve veća potrošnja vode u industriji, kao i zagađenja pitke vode. Svakodnevnim upotrebom vode dolazi do promjene u njenom fizikalnom, kemijskom i biološkom sastavu. Takva, upotrijebljena voda opterećena zagađenjima ispušta se u vodotoke, jezera ili mora. Narušena kakvoća vode ugrožava opstanak izvora pitke vode, odnosno opstanak živog svijeta. Briga za uklanjanje otpadnih tvari i otpadne vode, te gradnja kanalizacijskih sustava i danas sporo napreduje. U Republici Hrvatskoj je na sustav javne vodoopskrbe priključeno oko 76% stanovništva, dok je na sustave kanalizacije priključeno manje od 50%. Pročišćava se samo 35% otpadnih voda, a na zadovoljavajući način tek nešto više od 10%. Pročišćavanje industrijskih otpadnih voda najčešće je neodgovarajuće i takve vode završavaju u gradskoj kanalizaciji. Problem otpadnih voda je ozbiljna prepreka zdravlju i napretku ljudi. Kako kućanstva i većina industrije na neki način zagađuju okoliš i vodotoke potrebno je smanjiti njihov štetan utjecaj jer su vodotoci od velikog značaja za čovjeka i njegovu djelatnost. Utječu na poljoprivredu, pitku vodu, turizam te mnoge druge danas neophodne potrebe čovječanstva. Neobrađivanjem otpadne vode može doći do narušavanja prirodne ravnoteže i ugrožavanja ljudskog zdravlja. Razvijene zemlje uvode i primjenjuju zakone koji su sve stroži prema zbrinjavanju i obradi otpada i otpadnih voda. Zbog tih zahtjeva u obradu otpadnih voda uvode se napredniji načini obrade koji će moći zadovoljiti postavljene zahtjeve. Postoje razne fizikalne i kemijske metode obrade otpadne vode, no biološka obrada otpadne vode aktivnim muljem je trenutno najzastupljeniji način obrade zbog svojih mogućnosti, ekonomičnosti i efikasnosti. U prehrambenoj industriji otpadne vode se nakon prethodnog i primarnog stupnja pročišćavanja dalje obrađuju biološkim postupkom (Tušar, 2004). U ovom radu opisano je ispitivanje otpadnih voda Brodsko-posavske županije analitičkim metodama u skladu s važećim normama.

2.PREGLED LITERATURE

2.1. Općenito o vodi

Voda je izvor i preduvjet postojanja života. U njoj su nastali prvi oblici života. Kao i sve živo, čovjek je građen od vode, pa i njegov opstanak ovisi o vodi. Voda je svugdje oko nas, okružuju nas oceani i mora, rijeke i jezera, te vječni snijeg i led. Hrvatska je na sreću vodom bogata zemlja jer raspolaže s oko 45 milijardi prostornih metara obnovljive slatke vode, što je 9500 prostornih metara po stanovniku godišnje. Po čistoći vode Hrvatska je na 5. mjestu u Europi, a na 42. u svijetu. 60 % naše vode izvire u Hrvatskoj, a 40 % u susjednim zemljama. Čovjekova dnevna potreba za tekućinom je 2 litre, od čega 1 litra čiste vode. Drugu litru čovjek dobiva putem namirnica. Važno je istaknuti da su čovjeku potrebni i minerali koje između ostalog može primati iz vode. Dugo se raspravlja koje su to količine vode potrebne za terapijski učinak i djelovanje. Zbog toga je jedno od ključnih pitanja u javnom zdravstvu opskrba kvalitetnom i zdravstveno ispravnom vodom. Voda koju pijemo u Hrvatskoj uglavnom dolazi iz dubine zemlje iz prirodnih izvora, kroz podzemne tokove i pukotine. Podzemne su vode najčešće duboko u tlu, izvan dosega onečišćenja i bilo kakvog utjecaja s površine. Zato je izvorska voda vrlo čista, a često i ljekovita. Sadrži minerale, razne kemijske elemente u tragovima te ostale sastojke koji joj osiguravaju kvalitetu (Anonymus_1, 12.05.2016, url). Iako je isti početni sastav kapi, na svom putu do korisnika voda mijenja svoj sastav obogaćujući se korisnim tvarima ili pak onečišćujući se štetnima. Kemijski čista voda ne postoji u prirodi. Najjednostavnija definicija vode je da je to tekućina bez boje, okusa i mirisa. Međutim, takva voda u prirodi i ne postoji. Na Zemlji voda čini oceane, rijeke, jezera, oblake i polarne kape. Jedina je tvar koja se pojavljuje u sva tri agregatna stanja – tekućem, krutom (led) i plinovitom (vodena para). Oko 72 % površine Zemlje je prekriveno vodom. Od toga je 97 % slane vode, a samo 3 % slatke vode (Anonymus_2, 12.05.2016., url).

Najznačajnije svojstvo po kojem se voda ističe jest da je njena gustoća u čvrstom stanju manja od gustoće u tekućem stanju. Gustoća vode najveća je na 3,98 °C (tzv. anomalija vode) pa je led manje gustoće od tekuće vode i na njoj pliva, a njegov volumen veći je za 9 % od volumena jednake mase tekuće vode. Jedinstvena fizikalna i kemijska svojstva vode posljedica su kemijske i prostorne građe njezinih molekula. Vodikovi su atomi u molekuli vode vezani kovalentnom vezom s elektronegativnijim kisikovim atomom, što uzrokuje asimetrični raspored elektrona i dipolna svojstva molekule. Zbog značajne razlike u

elektronegativnosti vodikova i kisikova atoma, zbog dvaju slobodnih, nepodijeljenih elektronskih parova na kisikovu atomu, te činjenice da dvije kovalentne veze između kisikova i vodikovih atoma zatvaraju kut od 104,5 °C, molekula vode razmjerno je jaki dipol. Zbog toga molekule vode i u tekućem i u čvrstom stanju grade nakupine molekula, međusobno povezane vodikovim vezama (Wikipedia, 10.06.2016., url).

2.2.Otpadna voda

Otpadna voda je svaka voda koja je upotrebom promijenila svoj prvobitni sastav. Pod tim se smatra da je voda promijenila svoje fizikalne, kemijske i biološke karakteristike. Takve vode nastaju upotrebom za određene namjene, pri čemu dolazi do promjena svojstava vode (Anonymus_6, 03.06.2016. url).

Otpadne vode se ispuštaju iz sustava javne odvodnje. Voda, uzeta za opskrbu stanovništva, izgradnjom vodoopskrbnog sustava, te nakon upotrebe kanalizacijskim sustavom odvodi se na pročišćavanje i vraća u prirodni okoliš. Može se reći da takva voda sudjeluje u hidrološkom ciklusu. Otpadnim vodama pripadaju kućanske, industrijske i oborinske otpadne vode. Ove tri grupe otpadnih voda uobičajeni su sastav komunalnih otpadnih voda. Mogu im se priključiti i otpadne vode od pranja javnih prometnih površina i eventualno procjedne vode s odlagališta neopasnog otpada (Tušar, 2004).

2.2.1.Kućanske otpadne vode

Kućanske otpadne vode su vode nastale upotrebom sanitarnih trošila vode u kućanstvu, hotelima, uredima, odnosno u objektima svih namjena u kojima ljudi stalno ili povremeno borave, pogonima koji imaju izgrađene sanitarne čvorove. Pod pojmom kućanskih otpadnih voda podrazumijevaju se sve otpadne vode koje nastaju kao posljedica boravka ljudi i to kao produkt zadovoljavanja ljudskih higijenskih i fizioloških potreba i higijenskog održavanja odjeće, objekata i sl. Na osnovu tereta zagađenja kućanskih otpadnih voda možemo razlikovati sive i crne otpadne vode. Sive otpadne vode predstavljaju vode iz kupaonica, tuševa, praonica, bazena i sl. Ne sadrže mnogo krutih tvari. Crne otpadne vode su vode iz kuhinja i sanitarnih čvorova (Anonymus_6, 03.06.2016. url).

2.2.2. Industrijske otpadne vode

Industrijske otpadne vode su nastale upotrebom vode u procesu rada i proizvodnje, u industrijskim i drugim proizvodnim i uslužnim pogonima, te rashladne vode onečišćene temperaturom. Različiti tehnološki procesi u industrijama uvjetuju i različite sastave kao i zagađenja otpadnih voda. Industrijske otpadne vode opterećene su s visokom koncentracijom opasnih i štetnih tvari. Priroda se ne može sama nositi s otpadnim vodama i njihovim opasnim i štetnim tvarima, tako da dolazi do zagađenja vode s velikim posljedicama. Predstavljaju značajan ekološki problem zbog sadržaja teško razgradivih i toksičnih spojeva te se kao takve ne mogu ispustiti u prirodne prijemnike bez odgovarajuće prethodne obrade (Annonymus_6, 03.06.2016., url).

Različiti tehnološki procesi u industrijama uvjetuju i različite sastave otpadnih voda i prema tome imamo biološki razgradive i biološki nerazgradive otpadne vode. Biološki razgradive vode se mogu miješati s gradskim otpadnim vodama, odnosno odvoditi zajedničkom kanalizacijom (prehrambena industrija). Biološki nerazgradive su vode koje se moraju podvrgnuti postupku pročišćavanja prije miješanja s gradskim otpadnim vodama (kemijska i metalna industrija) (Tušar, 2009).

2.2.3. Oborinske otpadne vode

Oborinske otpadne vode su vode nastale od oborina koje se više ili manje onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinama tla, krovovima i sl. Primjer oborinskih otpadnih voda su kisele kiše koje ugrožavaju šume, građevine i sl, te crvene ili žute kiše koje nastaju kao posljedica ispiranja pustinjske prašine (Tušar, 2009).

Prema stupnju zagađenosti dijele se na krovne oborinske vode, oborinske vode prikupljene s prometnica i parkinga, te oborinske otpadne vode prikupljene u industriji i obrtima. Krovne oborinske otpadne vode su relativno čiste. Oborinske otpadne vode prikupljene se prometnica i parkinga onečišćene su uljima, mastima, ostalim ugljikovodicima, te krutim tvarima. Oborinske tpadne vode prikupljene u industriji i obrtima su vode na kojima se odvija dio ili neka od faza proizvodnje intertnog prometa i skladištenja sirovine i poluproizvoda. Pripadaju visoko onečišćenim otpadnim vodama (Annonymus_6, 03.06.2016. url).

2.3. Utjecaj ispuštanja nepročišćenih otpadnih voda

U vodovodne sustave dnevno se ispuštaju velike količine organskih i anorganskih tvari, topline i radioaktivnih tvari. Otpad dopijeva u vodu kao ostatak životnih i tehnoloških čimbenika. Za procjenu promjene kvalitete vodovodnih sustava potrebno je promatrati utjecaje pojedinih onečišćivača (Tušar, 2009).

Izvori onečišćenja vode su otpadne tvari i energija, nastali kao posljedica djelovanja čovjeka. Najveći izvor onečišćenja su komunalne, gradske otpadne vode (kućanske, industrijske, oborinske, rashladne, procjedne). Komunalne otpadne vode sadrže tkaninu, plastiku, anorganske tvari kao što su pijesak, šljunak, pepeo, te organske nerazgradive i razgradive tvari. Sadrže

i velik broj mikroorganizama (bakterije, virusi i patogeni mikroorganizmi). Onečišćenja iz kanalizacijskog sustava i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda naselja i industrijskih pogona nazivaju se točkastim onečišćenjima (Tušar, 2004).

Velik utjecaj na zagađenje ima i poljoprivreda zbog umjetnih gnojiva i pesticida, kao i izgradnja stambenih naselja, ispuštanje plinova u atmosferu, prometnice (cestovni, zračni i željeznički promet), te upotreba fosilnih goriva (proizvodnja energije), mineralna ulja i njihovi derivati (nafta i naftni derivati).

Neadekvantni objekti za odvodnju otpadnih voda uvelike utječu na zagađenje pitke vode kao i na zdravlje ljudi, primjer takve odvodnje prikazano je na slici 1. Za ispuštanje pročišćenih i nepročišćenih otpadnih voda kao prijemnici koriste se prirodni (vodotoci, jezera i mora), umjetni vodni sustavi (kanali, akumulacije), te tlo.



Slika 1. Prikaz neadekvatnih objekata za odvodnju otpadnih voda (Anonymus_6, 03.06.2016. url)

2.3.1. Obrada otpadnih voda

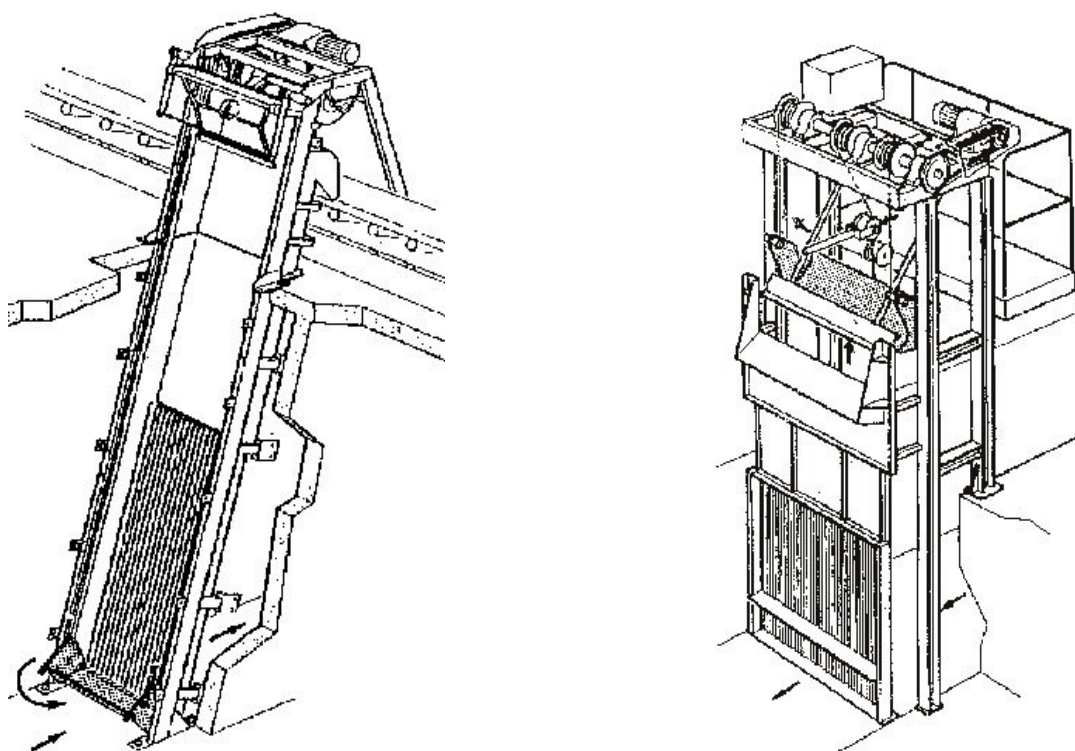
Obrada otpadnih voda postaje sve važnijom jer su radi sprječavanja onečišćenja okoliša postavljene stroge norme i standardi za njihovo ispuštanje. Od velike je važnosti izgradnja uređaja za pročišćavanje na kraju sustava gradske kanalizacije. Važno je poznavati vrstu i sastav otpadne vode kako bi se mogao primijeniti odgovarajući proces pročišćavanja i kako bi učinak i obrada bili što uspješniji i bolji. Odgovarajuća obrada otpadnih voda znači obrada bilo kojim procesom, fizikalnim, kemijskim ili biološkim, koji nakon ispuštanja ne narušava dobro stanje vodoprijemnika. Načini obrade moraju biti izabrani tako da je proces obrade visoko efikasan uz niske troškove obrade vode (Papić, 2011).

U prehrambenoj industriji otpadne vode se nakon prethodnog i primarnog stupnja pročišćavanja dalje obrađuju biološkim postupkom.

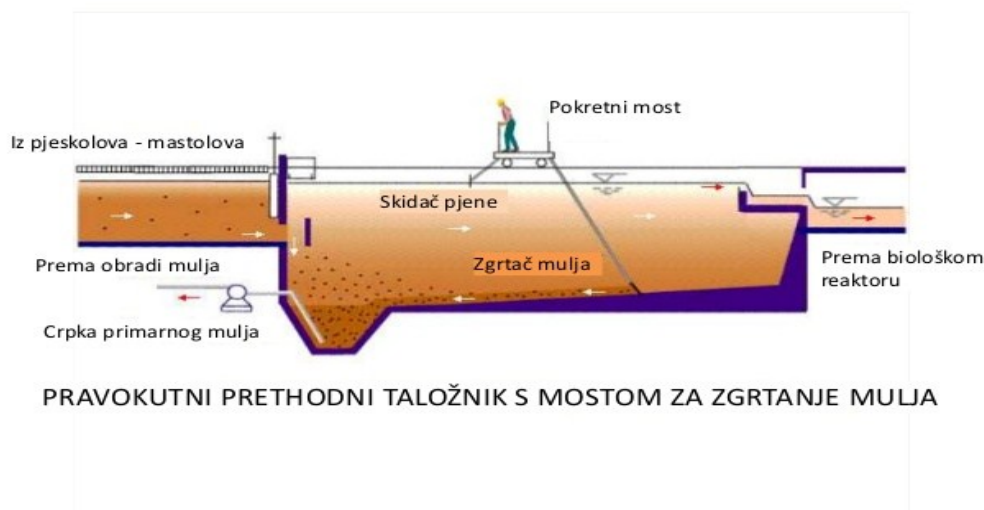
2.3.2. Pročišćavanje otpadnih voda

Pročišćavanje otpadnih voda je proces smanjenja onečišćenja (zagađenja) do onih količina ili koncentracija s kojima pročišćene otpadne vode ispuštene u prijemnike postaju

neopasne za život i ljudsko zdravlje, te ne uzrokuju neželjene promjene u okolišu. Osim fizikalnih i fizikalno-kemijskih procesa, odabiru se aerobni i anaerobni biološki procesi. Primjenjuju se u pročišćavanju prehrambene industrije (proizvodnja piva, šećera, etanola). Pod fizikalne procese pripadaju metode za uklanjanje grubih i plivajućih tvari iz otpadne vode (rešetanje, izravnavanje, miješanje, sedimentacija, flotacija, filtracija, adsorpcija). Rešetanje je postavljanje grubih i finih rešetki kako bi se uklonile najgrublje čestice iz otpadne vode. Primjer rešetki koje se koriste prikazan je na slici 2. Uklanjaju se lišće, krpe, staklo, komadići drveća, plastika. Izravnavanje je bitno kako bi se poboljšala učinkovitost uređaja za pročišćavanje (radi oscilacija). Zadržava se otpadna voda u spremnicima da se izjednače temeljna svojstva vode poput BPK₅, KPK, mutnoća, koncentracija vodikovih (H⁺) iona. Miješanjem se izjednačava sadržaj s kemijskim tvarima. Taloženje (sedimentacija) se odvija pod utjecajem gravitacije, koristi se za izdvajanje šljunka, pijeska. Građevine u kojima se odvija ovaj proces zovu se taložnici, primjer jednog takvog taložnika nalazi se na slici 3. Tijekom filtracije, na sloj aktivnog ugljena vežu se koloidne i otopljene tvari, odvija se proces adsorpcije (Tušar, 2009).



Slika 2. Vertikalna i kosa automatska rešetka (Annonymus_7, 04.06.2016. url)



Slika 3. Taložnik za zgrtanje mulja (Anonymus_8, 04.06.2016. url)

Pod fizikalno-kemijske procese pripadaju neutralizacija, koagulacija, flokulacija, oksidacija i redukcija, dezinfekcija, ionska izmjena i membranski procesi.

Neutralizacijom je moguće prilagoditi pH vrijednost, koagulacijom omogućiti stvaranje većih pahuljica, flokulacijom spojiti čestice u pahuljice, dezinfekcijom smanjiti broj mikroorganizama (Tušar, 2009).

Vrste pročišćavanja otpadnih voda su prethodno pročišćavanje, prvi stupanj (I) pročišćavanja (primarno), drugi stupanj (II) pročišćavanja (sekundarno) i treći stupanj (III) pročišćavanja (tercijarno).

Prethodni stupanj pročišćavanja se često naziva i mehaničko pročišćavanje. Postupci se provode radi poboljšanja kvalitete otpadnih voda (smanjenja krupne otpadne tvari, šljunka, pijeska, masnoća) kako bi se uklonile one tvari koje mogu oštetiti dijelove uređaje za više stupnjeve pročišćavanja. Ovaj stupanj pročišćavanja prethodi prvom, a time i drugom i trećem stupnju pročišćavanja. Postupci najčešće obuhvaćaju rešetanje ili usitnjavanje, taloženje, isplivavanje i izjednačivanje. Izjednačivanje se u načelu primjenjuje za industrijske otpadne vode. Rešetanje je proces uklanjanja krupnih tvari iz otpadnih voda radi zaštite crpki i drugih dijelova uređaja za pročišćavanje. Ovaj se proces odvija na rešetkama čiji činak ovisi o slobodnom otvoru među šipkama rešetke. Usitnjavanje otpadne tvari je proces koji ili potpuno zamjenjuje rešetanje ili se primjenjuje nakon prolaska otpadne vode kroz grubu rešetku. Krupne otpadne tvari usitne se na veličinu 3 do 8 mm i odvođe dalje na pročišćavanje bez

opasnosti od začepljenja crpki i drugih dijelova uređaja. Taloženje se kod razmatranog stupnja pročišćavanja primjenjuje za izdvajanje šljunka, pijeska i ostalih krupnijih čestica mineralnog porijekla iz otpadnih voda. Potrebno je radi zaštite rotora crpki, te cjevovoda i ostalih dijelova uređaja od abrazije. Isplivavanje je proces uzlaznog kretanja čestica raspršenih u vodi kojima je gustoća manja od gustoće vode. Kod pročišćavanja otpadnih voda ovaj se proces pretežno koristi za uklanjanje ulja i masti. Razlikuje se prirodno i stimulirano isplivavanje. Prirodno isplivavanje se ostvaruje kod čestica kojima je gustoća manja od gustoće vode, a stimulirano najčešće upuhivanjem komprimiranog zraka (aeracijom) u sitnim mjehurićima, koji se lijepe na čestice gustoće veće od gustoće vode, koje se potom izdižu na površinu. Izjednačivanje je proces zadržavanja otpadnih voda u spremniku da se izjednače temeljna svojstva vode (koncentracija vodikovih iona, boja, mutnoća, BPK₅, KPK) uz dodatne učinke zbog fizikalnih, kemijskih i bioloških promjena tokom zadržavanja. Radi sprječavanja taloženja i postizanja boljeg miješanja vode upotrebljavaju se mehaničke mješalice i primjenjuje se komprimirani zrak. Upuhivanjem zraka potpomaže se biološka i kemijska oksidacija otpadne tvari. Postupcima prvog stupnja pročišćavanja se iz prethodno pročišćenih otpadnih voda prvenstveno uklanjaju taložive suspendirane tvari, uz dodatni efekt istodobnog smanjenja BPK₅. Ovi se postupci temelje se na fizikalno-kemijskim procesima koji u općem slučaju obuhvaćaju zgrušavanje (koagulaciju), miješanje i pahuljičenje (flokulaciju), taloženje i isplivavanje. Taloženje je obavezan postupak prvog stupnja pročišćavanja, dok ostali postupci (sukladno svojstvima otpadnih voda) doprinose bržem i efikasnijem taloženju, odnosno pročišćavanju. Zgrušavanje je proces remećenja agregatne stabilnosti koloidnih čestica u otpadnoj vodi pomoću koagulanata (mineralnih soli i polielektrolita). Vrsta i doziranje sredstava za zgrušavanje određuje se ispitivanjem otpadnih voda. Miješanje se provodi zbog bržeg dodira koloidnih čestica i koagulantu u otpadnoj vodi. Pahuljičenje je proces spajanja koloidnih čestica, prethodno destabiliziranih procesom zgrušavanja, u veće pahuljice (flokule) koje se znatno brže talože. Taloženje se kod pročišćavanja otpadnih voda primjenjuje za uklanjanje taloživih raspršenih (organskih i anorganskih) tvari. Drugi stupanj se primjenjuje nakon provedenog prvog stupnja pročišćavanja. Kod drugog stupnja pročišćavanja uobičajeni su biološki postupci koji mogu biti nadopunjeni i nekim fizikalno-kemijskim postupcima. Drugi stupanj pročišćavanja obuhvaća biološke procese, taloženje, isplivavanje, te dezinfekciju. Dezinfekcija primjenjuje samo u posebnim slučajevima kada se želi smanjiti broj patogenih mikroorganizama. Pročišćavanje otpadnih voda trećim stupnjem bazirano je na fizikalnim procesima (procjeđivanju, adsorpciji, membranskim procesima), kojima se iz vode uklanjaju mutnoća, miris, boja, otopljene soli te mikroorganizmi,

kemijskim procesima kojima se iz vode uklanjaju otopljene tvari, teški metali, mikroorganizmi, mijenja pH vrijednost te provodi pretvorba nekih opasnih spojeva u manje opasne, biološkim procesima (uklanjanju dušika i fosfora), kojima se uklanjaju dušikovi i fosfori spojevi. Procjeđivanje se prvenstveno koristi radi uklanjanja raspršenih i koloidnih tvari zaostalih u otpadnim vodama nakon bioloških ili kemijskih procesa. Kod završnog pročišćavanja otpadnih voda (uključujući i obradu mulja) procjeđivanje se može provesti na površinskim procjeđivačima, kod kojih se voda procjeđuje prolaskom kroz mikrosita ili kroz platno, dubinskim procjeđivačima (gravitacijski, tlačni, vakuumski), kod kojih se voda silazno, uzlazno ili dvosmjerno procjeđuje kroz filtarski sloj sastavljen od znatog materijala. U tehnologiji pročišćavanja otpadnih voda češća je upotreba dubinskih procjeđivača, dok se površinski procjeđivači češće koriste kod obrade mulja. Adsorpcija je proces u kojem se tokom procjeđivanja kroz sloj znatog materijala otopljene i koloidne tvari vežu na površinu krute tvari. Kruta tvar na čijoj se površini događa ovaj proces naziva se adsorbent, a tvar koja se vezuje adsorbat. Kao adsorbenti se za filtarski materijal koriste fina ilovača, silicij, aktivna glina i naročito aktivni ugljen. Adsorpcijom aktivnim ugljenom se iz otpadnih voda uklanjaju deterdženti, fosfati, nitrati, fenoli, mirisi i boje, te smanjuje KPK. Učinak adsorpcije je vrlo visok te predstavlja završnu fazu pročišćavanja otpadnih voda. Membranski procesi su procesi pročišćavanja otpadnih voda pomoću polupropusnih membrana koje propuštaju vodu, nepropusne su za tvari koje treba ukloniti iz vode. U tehnologiji pročišćavanja otpadnih voda od membranskih procesa se primjenjuju: reverzna osmoza, eketordijaliza, ultraproceđivanje i mikroprocjeđivanje. Elektrodijaliza je proces uklanjanja iz vode iona (kationa i aniona) koji prolaze kroz polupropusne membrane zbog djelovanja električnog polja. Membrane su selektivne tako da jedne propuštaju (odvajaju) katione, a druge anione, a u međuprostoru ostaje pročišćena voda. Proces elektrodijalize se primjenjuje za odslanjivanje vode, uklanjanje kroma iz otpadnih voda, pročišćavanje nekih otopina i sl. Ultraproceđivanje je proces propuštanja otpadnih voda kroz membrane koje propuštaju vodu, a zadržavaju makromolekule veće od pora membrane. Prvenstveno se primjenjuju u prehrambenoj industriji za uklanjanje otopljenih tvari kod ponovne uporabe industrijskih otpadnih voda (npr. za izdvajanje proteina i šećera). Ultrafiltracija se također primjenjuje za uklanjanje virusa, pri omekšanju vode za industrijsku proizvodnju pare kao i za prethodno pročišćavanje vode procesima reverzne osmoze i elektrodijalize. Mikroprocjeđivanje se primjenjuje za poboljšanje kvalitete prethodno pročišćene otpadne vode, uglavnom za smanjenje koncentracije raspršenih i koloidnih tvari (mutnoće), fosfora, bakterija te smanjenje BPK₅. Neutralizacija je proces za promjenu koncentracije vodikovih iona (vrijednost pH) u

industrijskim otpadnim vodama. Naime, ove vode često sadrže kisele i bazične sastojke u količinama s kojima se ne smiju ispuštati u vodne sustave, gdje se dopušta ispuštanje otpadnih voda s vrijednošću pH od 6.5 do 9.5. Najjednostavnije se postiže miješanjem otpadnih voda iz različitih pogona, odnosno miješanjem kiselih s bazičnim otpadnim vodama. Druga je mogućnost dodavanje reagensa (npr. natrijeve lužine u kisele vode, a sumporne kiseline u bazične vode). Izbor reagensa i količina (doziranje) utvrđuje se eksperimentalno. Kemijsko taloženje je proces kojim se uklanjaju nepoželjne otopljene tvari iz otpadnih voda dodavanjem kemijskih sredstava (reagensa), pri čemu se kemijskim reakcijama stvaraju netopivi spojevi (prvenstveno soli kalcija, magnezija i silicija, te fluoridi i fosfati) koji se talože na dno spremnika. Ovim se procesom iz otpadnih voda mogu ukloniti i teški metali (kadmij, bakar, krom, nikal, cink, olovo, željezo i srebro). U otpadnoj vodi u kojoj se nalaze tvari u raspršenom i otopljenom obliku odvija se istodobno zgrušavanje i taloženje (obaranje), budući da se koriste reagensi kao i za zgrušavanje. Ionska izmjena je proces zamjene iona između krutine (ionskog izmjenjivača) i vode (otopine elektrolita). Ionski izmjenjivači se za pročišćavanje otpadnih voda izvode kao zatvoreni dubinski procjeđivači. Najčešće se primjenjuju za omekšavanje vode i za pročišćavanje industrijskih otpadnih voda koje sadrže teške metale, fosfate i dušik. Oksidacija i redukcija su procesi odvijanja oksidacijsko - redukcijskih reakcija u kojima se gube (oksidacija) ili dobivaju (redukcija) elektroni. U postupcima pročišćavanja otpadnih voda oksidacija se primjenjuje za dezinfekciju, smanjenje BPK₅, boje i mirisa, uklanjanje željeza i mangana te pretvorbu cijanida u manje opasne spojeve. Redukcijski procesi se najčešće primjenjuju za uklanjanje šesterovalentnog kroma iz otpadnih voda. Biološko uklanjanje dušika iz kućanskih otpadnih voda odvija se procesom biološke razgradnje složenih organskih spojeva koji sadrže dušik. Biološkom razgradnjom pomoću mikroorganizama (bakterija) ovi spojevi prelaze u amonijak (NH₃), koji potom u prvoj fazi oksidira u nitrite (NO₂), a u drugoj fazi u nitrati (NO₃). Ovaj proces nazivamo nitrifikacija. Biološkom razgradnjom nitrati (uz dodavanje ugljikovih spojeva i bez kisika) reduciraju u plinoviti dušik (N₂), koji odlazi u atmosferu što nazivamo denitrifikacija. Biološko uklanjanje fosfora temelji se na procesima adsorpcije i ugradnje fosfora u biomasu. Naime, u kućanskim otpadnim vodama fosfor se pojavljuje kao organski fosfor (P) i u obliku fosfata (PO₄³⁻), kojima se, kao hranjivim solima, koriste bakterije za izgradnju novih stanica. Uklanjanje fosfora biološkim postupkom provodi se uvođenjem otpadne vode najprije u anaerobni, a potom u aerobni spremnik, u kojima mikroorganizmi koriste fosfate iz vode za izgradnju novih stanica. U aerobnom spremniku mogući su i postupci nitrifikacije, tako da se

često primjenjuju uređaji s istodobnim smanjenjem fosfornih i dušikovih spojeva (Annonymus_5, 20.05.2016. url).

Biološki proces je obrada aktivnim muljem. Obrada aktivnim muljem je trenutno najzastupljeniji način obrade zbog svoje niske cijene i učinkovitosti procesa. Obradom aktivnim muljem uklanjaju se dušik, fosfor i provodi proces nitrifikacije (proces oksidacije amonijaka do nitrata) (Mušić, 2012).

Glavni postupci obrade mulja su zgrušnjavanje, stabilizacija (kemijska, toplinska i biološka), uklanjanje slobodne vode iz stabiliziranog mulja, kondicioniranje (poboljšanje kakvoće), toplinska obrada pod koju pripadaju sušenje, spaljivanje, piroliza (izgaranje organske tvari u mulju bez prisutnosti kisika, produkt nastajanja su metan, vodik, ugljikov monoksid, katran i pepeo) i kompostiranje (pretežni dio organske tvari u mulju nastavlja s aerobnom i anaerobnom razgradnjom do anorganske tvari).

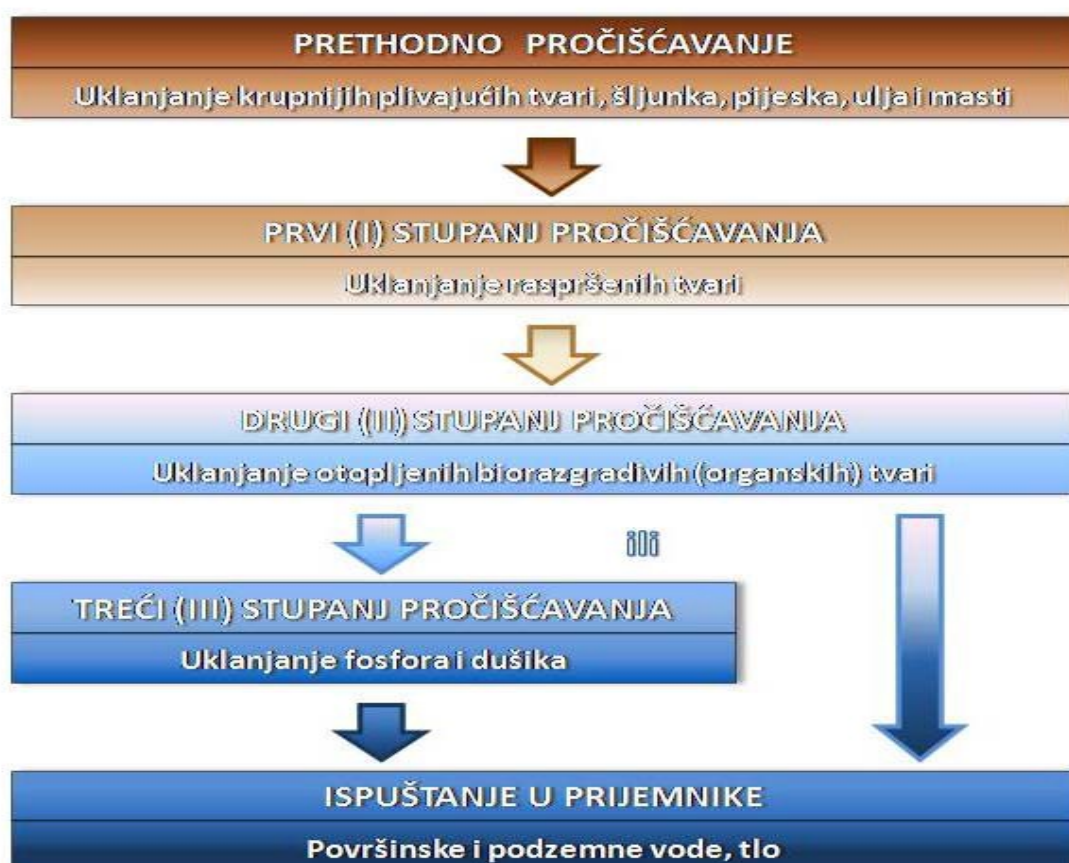
Odlaganje mulja odvija se na sanitarnim odlagalištima (deponijima) i na poljoprivrednim tlima (Annonymus_5, 20.05.2016. url).

Prema Pravilniku o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi mora se prethodno stabilizirati kako bi se uništili patogeni mikroorganizmi, potencijalni uzročnici bolesti.

Napredni procesi su mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija te reverzna osmoza. Prolazak molekula otapala kroz polupropusnu membranu naziva se osmoza. Kada je tlak koji djeluje na otopinu u obrnutom smjeru veći od osmotskog, otapalo se istiskuje iz otopine i nastaje proces reverzna osmoza. Kod membranskih procesa dolazi do izdvajanja tvari uz pomoć selektivne propusnosti membrane, a učinak odvajanja temelji se na razlikama u koncentracijama, tlakovima ili električnoj napetosti. Na slici 4. može se vidjeti prikaz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.



Slika 4. Prikaz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (Annonymus_9, 11.06.2016., url)



Slika 5. Vrste pročišćavanja otpadnih voda (Annonymus_5, 20.05.2016., url)

2.4.Zakonski propisi o otpadnim vodama

Za ispitivanje kakvoće otpadnih voda u laboratoriju koriste se analitičke metode koje su propisane određenim standardima i normama, postoje detaljni postupci i podaci o njihovom izvođenju. Laboratorij Zavoda za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije ovlašten je za ispitivanje otpadnih voda, podzemnih i površinskih voda prema Rješenju Ministarstva regionalnog razvoja, šumarstva i vodnoga gospodarstva, u skladu s objavom popisa ovlaštenih laboratorija. Otpadne i tehnološke otpadne vode se kemijski ispituju radi utvrđivanja kvalitete otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje, sabirne jame i prirodne prijemnike. Vrsta ispitivanja za svaki objekt određena je važećom vodopravnom dozvolom i/ili pravilnicima.

Ispitivanje kemijske analize vode provodi se u skladu sa Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju i Pravilnikom o parametrima o sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju.

Potvrda o akreditaciji prema normi HRN EN ISO/IEC 17025 u Službi za zdravstvenu ekologiju znači da se ispitivanja kvalitete i zdravstvene ispravnosti u ispitnim laboratorijima provode prema najvišim standardima, te da su laboratoriji međusobno priznati i ravnopravni s drugim europskim laboratorijima.

Prema Zakonu o vodama pravne i fizičke osobe koje pri obavljanju gospodarske ili druge poslovne djelatnosti unose, ispuštaju ili odlažu opasne ili druge onečišćujuće tvari u vode, dužne su te tvari prije ispuštanja u građevine javne odvodnje ili drugi prijemnik, djelomično ili potpuno odstraniti u skladu s izdanom vodopravnom dozvolom za ispuštanje otpadnih voda.

Prema Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda propisuju se granične vrijednosti emisija u tehnološkim otpadnim vodama prije njihova ispuštanja u građevine javne odvodnje ili u septičke, sabirne jame i u svim pročišćenim ili nepročišćenim otpadnim vodama koje se ispuštaju u vode. Propisuju se uvjeti privremenog dopuštenja ispuštanja otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija, kriteriji i uvjeti prikupljanja, pročišćavanja i ispuštanja komunalnih otpadnih voda te iznimno dopuštena ispuštanja u podzemne vode, metodologija uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda, učestalost uzorkovanja i ispitivanja. Granične vrijednosti emisija otpadnih voda koje se ispuštaju u površinske vode ili u sustav javne odvodnje, utvrđuju se dozvoljenim koncentracijama onečišćujućih tvari i/ili opterećenjima u otpadnim vodama. Otpadne vode se kemijski ispituju radi utvrđivanja kvalitete otpadne vode koje se ispuštaju u sustav javne

odvodnje, sabirne jame i prirodne prijemnike. Otpadne vode izlijevaju se i na razna kupališta gdje je poznato da boravi velik broj ljudi. Ukoliko uređaj za pročišćavanje ne postiže granične vrijednosti utvrđene Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama mora zadovoljavati minimalni postotak smanjenja opterećenja (tereta) otpadnih voda koje se ispuštaju u prirodni recipijent. Pročišćena otpadna voda zadovoljava uvjete za ispušt u recipijent vodotoka II.kategorije (osjetljiva područja prema Pravilniku).

Ukoliko voda ne zadovoljava uvjete Pravilnika, privremeno ispuštanje otpadnih voda iznad propisanih količina i graničnih vrijednosti emisija otpadnih voda može se dopustiti samo jednokratno, u vrijeme trajanja Vodopravne dozvole za ispuštanje otpadnih voda, kojom se u takvim slučajevima trebaju propisati i dopunske mjere za smanjenje opterećenja u otpadnim vodama kako bi se postigli ciljevi zaštite voda, odnosno dobro stanje voda. Privremeno ispuštanje može se dopustiti najduže do godinu dana prije isteka roka važenja Vodopravne dozvole i ne smije biti duže od pet godina.

2.5. Metode određivanja kakvoće otpadnih voda

Pri utvrđivanju zagađenosti otpadnih voda posebna se pažnja posvećuje ukupnom sadržaju organskih tvari, te ugljikovodicima poznatim kao i mineralna ulja. Najčešće se ispituju biokemijska i kemijska potrošnja kisika, određuje utrošak KmnO_4 , pH, suspendirana tvar, ukupni fosfor i dušik, deterdženti, mineralna ulja, te ukupna ulja i masti. Dok se rjeđe ispituju ukupna suspendirana tvar, temperatura, taložive tvari, ukupni ugljikovodici, ukupni aromatski i halogeni ugljikovodici, željezo, aluminij, ukupni fenoli, otopljeni kisik, boja, miris, klor, isparni ostatak, te teško hlapive tvari.

Tablica 1. Metode određivanja kemijskih parametara otpadnih voda Zavoda za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije

ISPITIVANI PARAMETAR	METODA ODREĐIVANJA
Biokemijska potrošnja kisika (BPK ₅)	Standard Methods, HRN EN ISO 11261:1995
Kemijska potrošnja kisika (KPK)	HRN ISO 15705:2003*
Suspendirana tvar	Standard Methods, HRN EN ISO 11261:1995
Ukupni dušik	Standard Methods, HRN EN ISO 11261:1995
Ukupni fosfor	Standard Methods, HRN EN ISO 11261:1995
Deterdženti	DIN 38409-H23-1
pH vrijednost	HRN ISO 10523:2012*
Mineralna ulja	Skalar Methods Oil in water /fluorimetrija (SOP-60-058) izdanje 01
Ukupna ulja i masti	Merck 1974
Taložive tvari	Standard Methods, HRN EN ISO 11261:1995
Ukupni fenoli	HRN EN ISO 6439:1998
Nitriti	HRN EN 26777:1998*
Isparni ostatak	Standard Methods, HRN EN ISO 11261:1995
Aluminij	HRN EN ISO 15586:2008 (G)
Željezo	DIN 38406-2:2000 (F)
Ukupni halogenirani ugljikovodici	HRN EN ISO 10301:2002
Ukupni aromatski ugljikovodici	HRN EN ISO 11423:2002
Ukupni ugljikovodici	HRN EN ISO 10301:2002 HRN EN ISO 11423:2002

2.6. Uzorkovanje

Prilikom uzimanja uzorka vode treba nastojati uzeti što homogeniji uzorak, znači izbjegavati lišće, grane, eventualne masne mrlje i sl., osim ako je cilj ispitivanja vode-zagađenje. Bocu prije uzimanja uzorka treba isprati tri puta vodom koja se uzorkuje. Uzorak vode treba uzimati držeći bocu za dno i uranjajući otvor oko 30 cm ispod površine. Prilikom uzorkovanja čep boce ne smije se ispuštati iz ruke kako se ne bi njime unijelo vanjsko onečišćenje. Ne bi se trebalo prikupljati uzorke za vrijeme grmljavinske oluje, jake kiše ili jakoga vjetrova. Za uzorke vode iz slavine treba pustiti vodu da teče par minuta prije nego se uzme uzorak.

Temperatura vode uzete na terenu mora se očitati neposredno nakon uzimanja uzoraka. Mjeri se termometrom. U posudu za prikupljanje uzorka vode odloži se termometar na pet minuta. Postupak se ponovi tri puta i očita srednja vrijednost.

Uzorci otpadnih voda u ovom radu uzorkovani su iz rijeka Brodsko-posavske županije, autopraonicama u čijim se vodama najviše određuju deterdženti, te na ulazu i izlazu pročišćivača za otpadne vode.

Uzorkovanje je izvršeno u tvrtkama koje su sklopile sporazum sa Zavodom za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije o praćenju kakvoće njihovih otpadnih voda. U pojedinom subjektu kontrola se vrši više puta, odnosno dvaput ukoliko subjekt ima uređaj za pročišćavanje otpadnih voda. U tom se slučaju uzorak uzima na ulazu i izlazu pročišćivača otpadnih voda. Broj uzorkovanja i analiza propisan je Vodopravnom dozvolom.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Zadatak

Odrediti kakvoću otpadnih voda uzorkovanih na područjima Brodsko-posavske županije tijekom cijele 2015. godine na osnovu ispitanih parametara i dobivenih podataka. Uzorci su uzorkovani u autopraonicama u čijim se vodama najviše određuju deterdženti, različitim industrijama, iz ispusta, te na ulazu i izlazu pročišćivača za otpadne vode. Uzorkovanje i analiza otpadne vode kod privrednih subjekata propisana je Vodopravnom dozvolom koju privredni subjekt mora ishoditi od hrvatskih voda. Svaka ustanova ima svoju Vodopravnu dozvolu i zahtijeva točno određene granične vrijednosti i parametre koji se ispituju i koji vrijede za njihovu ustanovu.

3.2. Instrumenti i uređaji

Tijekom rada korišteni su pH metar, termometar, UV/VIS spektrofotometar, COD reaktor, oksimetar, uređaj za ultra čistu vodu (niska elektrovodljivost 0,1 $\mu\text{m}/\text{cm}$), inkubator, Kjeldahlov uređaj, turbidimetar.

3.3. Metode određivanja

3.3.1. Određivanje biokemijske i kemijske potrošnje kisika

Pod biokemijskom potrošnjom kisika podrazumijeva se određena količina kisika u miligramima koja je potrebna mikroorganizmima da oksidiraju organske supstance i anorganski materijal kao što su sulfidi i željezni ioni, u 1 l otpadne vode pod aerobnim uvjetima. Također se pod tim pojmom može podrazumijevati i količina kisika potrebna za oksidaciju reduciranih oblika dušika (osim ako njihova oksidacija nije inhibirana posebnim inhibitorom).

Određivanje se provodi tako da se prvo napravi voda za razrjeđenje. Voda za razrjeđenje priprema se dodavanjem 1 ml fosfatnog pufera, 1 ml magnezijevog sulfata, 1 ml

kalcijevog klorida i 1 ml željezovo (II) klorida u odmjernu tikvicu od 1000 ml koja se nadopuni destiliranom vodom do oznake. U dvije odmjerne tikvice od 500 ml ulije se po 10 ml (2 %) i 20 ml (4 %) uzorka i nadopuni vodom do oznake. Zatim se tom otopinom pune Winkler boce (prikazane na slici ispod) pazeći da nema mjehurića zraka. Uroni se oksimetar i zapiše vrijednost. Zatim se ponovo nadopuni voda u Winkler boce i začepi čepom. Boce se čuvaju u inkubatoru na 22 °C na suhom i tamnom mjestu 5 dana, zatim se ponovo mjeri oksimetrom i zapiše vrijednost (Annonymus_14, 12.06.2016. url).



Slika 6. Winkler boce za određivanje BPK₅

Za određivanje kemijske potrošnje kisika uzorci se uzorkuju u plastičnim bocama. Odmah po dolasku u laboratorij treba što prije početi s analizom. Uzorak se može konzervirati sulfatnom kiselinom (2 ml na litru) da pH bude manji od 2 i čuvati na 4 °C. Tako konzerviran uzorak se može čuvati do 28 dana. Postupak određivanja kemijske potrošnje kisika temelji se na reakciji oksidacije oskidabilnih tvari u uzorku kalij-bikromatom na povišenoj temperaturi uz srebro sulfat kao katalizator. Reakcija se provodi u zatvorenoj ampuli, a količina utrošenog kisika mjeri se spektrofotometrijski. Potrebno je posvetiti osobitu pažnju čistoći jer i najmanji

tragovi organskih tvari stvaraju velike greške prilikom analize (HRN ISO 15705:2003*). Prikazan je Cod reaktor s ampulama na slici 8.



Slika 7. COD reaktor za određivanje KPK (Anonymus_12, 13.6.2016. url)

3.3.2. Određivanje utroška KMnO_4

Utrošak kalijevog permanganata određuje količinu nerazgradive organske tvari. Voda koja sadrži organske tvari ljudskog, životinjskog, biljnog ili industrijskog porijekla, utrošit će određenu količinu kalijeva permanganata za njihovu oksidaciju koja ovisi o količini organske tvari u vodi, ali i njihove kemijske strukture. Osim organskih, i neke anorganske tvari (npr. nitriti, divalentno željezo, sumpor (II) vodik) mogu se oksidirati s kalijevim permanganatom. Kalijev permanganat se reducira u kiselj sredini s nekim organskim i anorganskim tvarima, a potrošnja kalijeva permanganata može se samo uvjetno uzeti kao mjerilo sadržaja organske tvari u vodi.

U Erlenmeyerovu tikvicu od 300 ml odmjeri se 100 ml uzorka vode, doda 5 ml razrijeđene sumporne kiseline, nekoliko staklenih kuglica i 15 ml 0,01 N otopine KMnO_4 . Tikvica se poklopi staklenim lijevkom i na grijaćoj ploči zagrijava do vrenja. Od trenutka

vrenja sa zagrijavanjem se nastavi još točno 10 minuta. Otopina treba lagano i ujednačeno vriti. Nakon 10 minuta, tikvica se skine s grijače ploče i odmah u vruću otopinu doda 15 ml 0,01 N oksalne kiseline. Otopina se obezbojila, te se titrira s 0,01 N otopinom kalijeva permanganata do pojave slabo ružičaste boje koja je postojana 30 sekundi. Rezultat se računa prema formuli u koju se uvrštava količina kalij permanganata utrošenog za titraciju. Rezultat se izražava u mg/l (Annonymus_14, 12.06.2016. url).

3.3.3. Određivanje pH vrijednosti

pH ljestvica je ljestvica kojom mjerimo kiselost ili lužnatost neke tvari. Kreće se od 0-14, s time da s 0 počinje najkiselija, a s 14 završava najlužnatija vrijednost. Voda s pH nižim od 7 smatra se kiselim, dok se voda s pH iznad 7 smatra lužnom. pH se može sniziti dodavanjem kiseline (npr. HCl), dok se povećati može dodatkom lužine (npr. NaOH). Mjeri se pH metrom.

Elektroda pH metra ispere se destiliranom vodom, te se osuši papirnatim ubrusom. Zatim se upali pH metar koji je vidljiv na slici 9., elektroda se uroni u uzorak koji mirno stoji na stolu te ostavi stajati dok se očitavanje ne ustali. Očita se i zapiše pH vrijednost i temperatura pri kojoj je određena. Nakon završenog mjerenja, pH metar se ugasi, a elektroda se ispere destiliranom vodom i zaštititi čepom (HRN ISO 10523:2012*).



Slika 8. pH metar (Annonymus_11, 13.6.2016. url)

3.3.4. Određivanje dušika i njegovih spojeva

Dušik se određuje pomoću uređaja za makrospaljivanje. Ispitivanje se provodi tako da se u uzorak vode dodaje katalizator u obliku tableta koji ubrzava reakciju, te se dodaje koncentrirana H_2SO_4 . Odvija se pomoću automatskog Kjeldahlovog uređaja (destilacija vodenom parom).

Kjeldahlov postupak je analitička metoda za određivanje dušika. U otopinu s uzorkom doda se malo bezvodnog kalijeva sulfata i koncentrirane sulfatne kiseline. Smjesa se zagrijava, često uz prisutnost katalizatora (npr. bakrova sulfata). Dušik se veže u amonijev sulfat iz kojeg se kuhanjem s natrijevim hidroksidom oslobađa amonijak. Oslobodeni amonijak se odvoji destilacijom i skuplja u točno određenom volumenu standardne kiseline. Sadržaj dušika odredi se retitracijom viška kiseline (Glossary, 20.05.2016. url).

Od dušikovitih spojeva, u vodi se određuju amonijak (NH_4), nitrati (NO_3) i nitriti (NO_2). Amonijak se određuje dodavanjem 40 ml uzorka vode u čašice u koje se zatim dodaje 4 ml salicilat-citrat otopine i 4 ml amonij reagensa, nakon čega se pojavljuje žuta boja. Ukoliko ima amonijaka u vodi, žuta boja nakon kratkog stajanja prelazi u zelenkastu. te se nakon toga očitava koncentracija pomoću spektrofotometra. Nitriti se određuju tako da se u 40 ml uzorka vode dodaje 1 ml reagensa za određivanje nitrita, nakon čega se ostavlja 10-30 minuta da odstoji i ukoliko se pojavi ružičasta boja uzorak ima nitrita, a točna koncentracija se očitava pomoću spektrofotometra. Nitrati se određuju tako da se u 50 ml uzorka vode dodaje 1 ml HCl te se očitava koncentracija pomoću spektrofotometra (HRN EN ISO 11261:1995).

3.3.5. Određivanje fosfata

Prirodne vode sadrže fosfor u vrlo malim koncentracijama. Izvori fosfora mogu biti prirodnog i antropogenog porijekla (stijene, tlo, industrijske i kućanske vode, odvodi). Fosfati se određuju spektrofotometrijski u staklenim kivetama. Najprije se pripremi reagens za fosfate, amonijev molibdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ 25 g amonijeva molibdata se otopi u 175 ml destilirane vode. U odmjernoj tikvici od 1 l pažljivo se dodaje 280 ml konc. H_2SO_4 u 400 ml destilirane vode. U ohlađenu otopinu sumporne kiseline doda se otopina molibdata i nadopuni do litre destiliranom vodom. Otopina kositrova (II) klorida 2,5 g $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ se otopi u 100 ml glicerola i ostavi se da odstoji oko 1 dan (HRN EN ISO 11261:1995).

Postupak: U 25 ml uzorka doda se 1 ml reagensa za fosfate i 2-3 kapi otopine SnCl_2 i ostavi se stajati 15 minuta do pojave plave boje. Mjeri se na spektrofotometru na 690 nm. Paralelno se radi i slijepa proba.

3.3.6. Određivanje deterdženata

Deterdženti se ispituju tako da u uzorak s vodom se dodaje metilensko plavilo, pufer i kloroform. Nakon mućkanja odjeljuju se slojevi. Donji, prozirni dio skuplja se u odmjernu tikvicu od 50 ml i kasnije određuje spektrofotometrijski pri valnoj duljini od 700 nm. Uz uzorak, uvijek se radi i slijepa proba, s destiliranom vodom (DIN 38409-H23-1).

3.3.7. Određivanje boje

Boju vode možemo odmjeriti od oka ili spektrofotometrijski (odnosno kolorimetrijski). Spektrofotometrijska analiza se temelji na tome da određeni kemijski spojevi svojstveno upijaju (apsorbiraju) svjetlosno zračenje. Boja može biti prava (potječe od otopljene tvari) i prividna (može se ukloniti filtriranjem-supenzija). Boja vode je vrlo često fizikalno svojstvo koje se određuje u laboratorijskim pretragama. Najčešće se određuje pomoću spektrofotometra na valnoj duljini 254 nm uz slijepu probu s destiliranom vodom kao usporedbu (Annonymus_14, 12.06.2016. url).

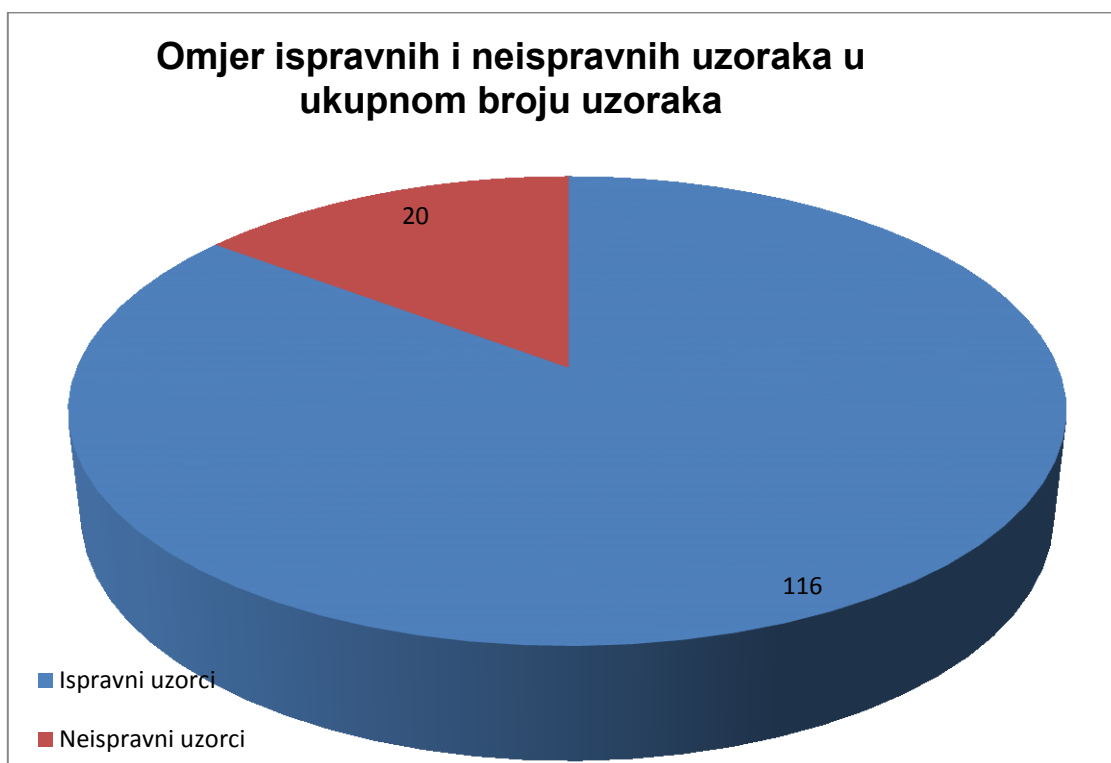
3.3.8. Određivanje suspendirane tvari

Prije određivanja suspendirane tvari uzorak je potrebno profiltrirati. Prije same filtracije na analitičkoj vagi odredi se masa čistog filter papira. Nakon filtracije, filter s uzorkom suši se u sušioniku na 105 °C do konstantne mase. Osušeni filter s talogom se izvaže, te se iz razlike mase čistog filtera i filtera s talogom izračuna ukupna suspendirana tvar (HRN EN ISO 11261:1995).

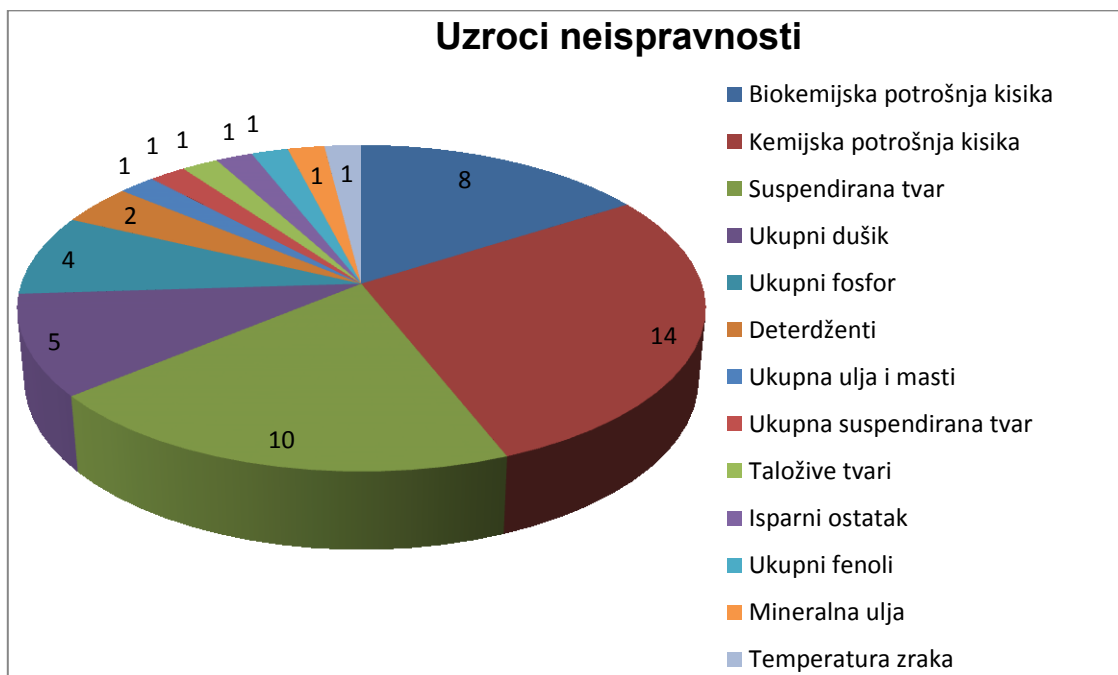
3.3.9. Određivanje željeza

Kod određivanja željeza u tikvicama se uzima 50 ml uzorka vode. Zatim se dodaje 1 ml koncentrirane kiseline HCl, 2 ml hidroksil amina, 10 ml amonijevog acetatnog pufera i 10 ml 1,10-fenantrolina, te se nakon toga nadopuni destiliranom vodom do oznake i ostavi da malo odstoji nakon čega se očitava koncentracija željeza na spektrofotometru pri valnoj duljini 510 nm uz destiliranu vodu kao slijepu probu (Annonymus_14, 12.06.2016, url).

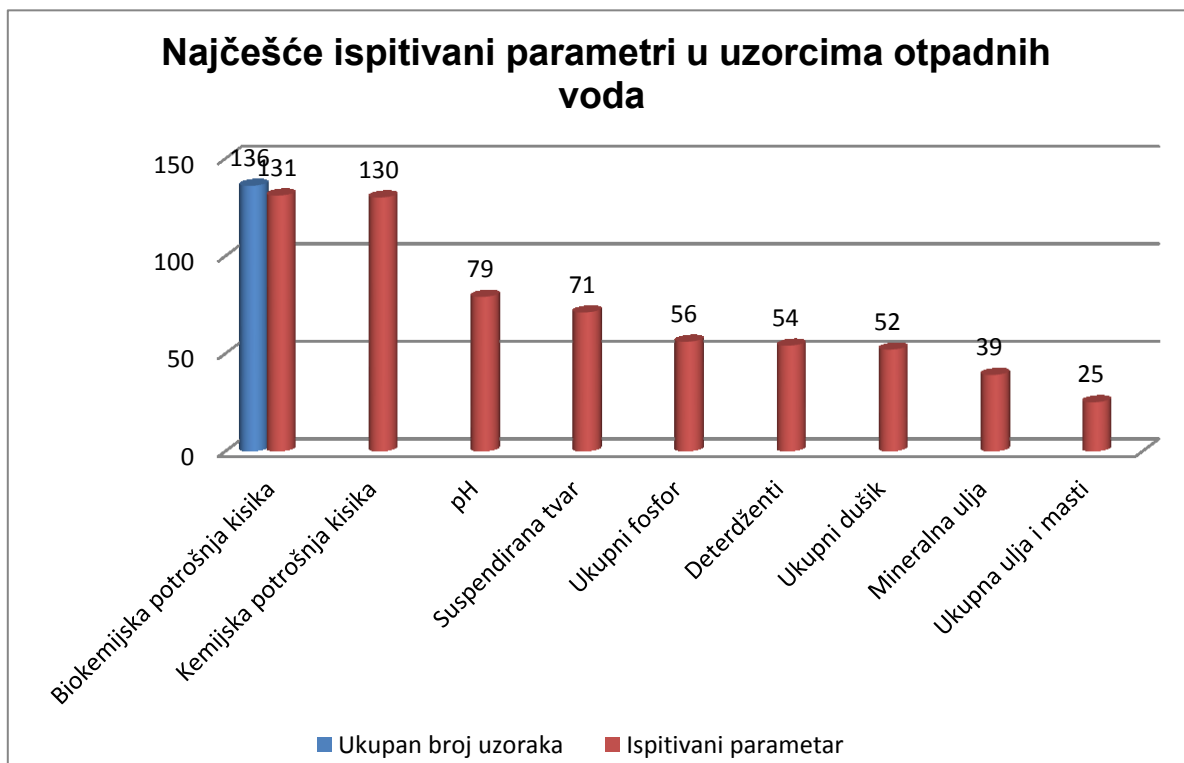
4. REZULTATI



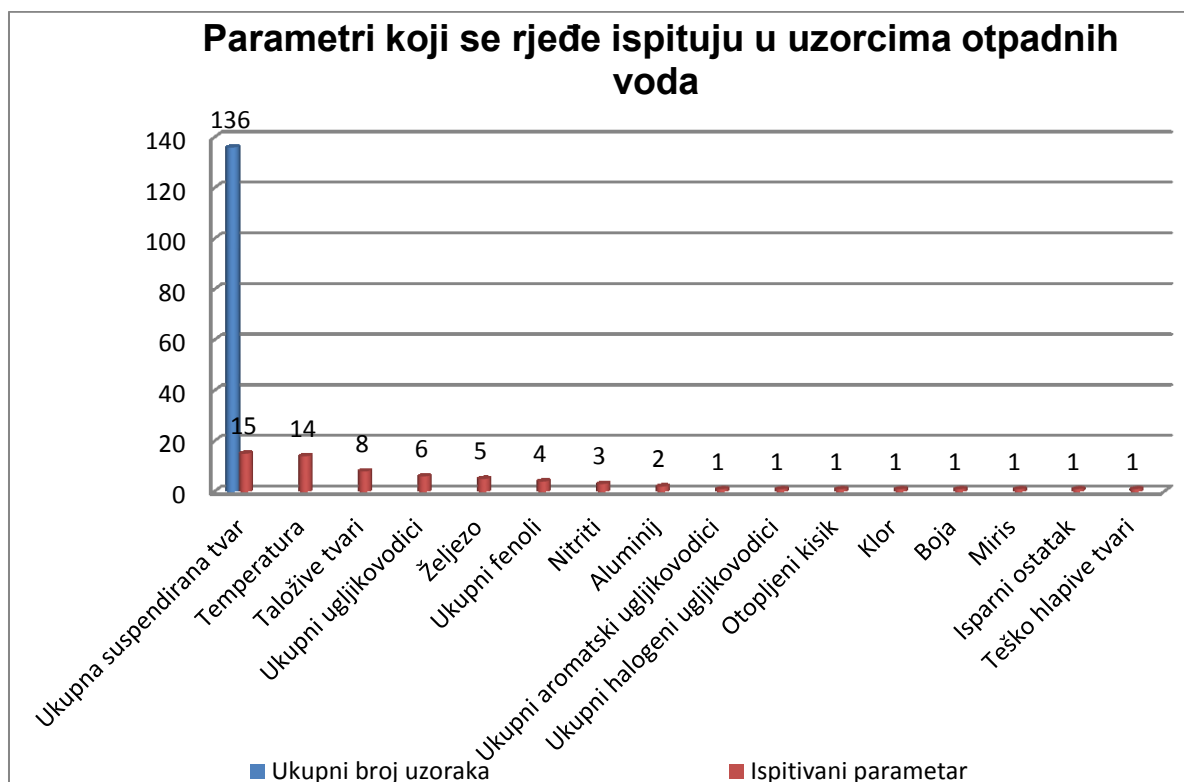
Slika 9. Omjer odgovarajućih i neodgovarajućih uzoraka



Slika 10. Uzroci neispravnosti uzoraka otpadnih voda



Slika 11. Najčešće ispitivani parametri u uzorcima otpadnih voda



Slika 12. Parametri koji se rjeđe ispituju u uzorcima otpadnih voda

5. RASPRAVA

Od analizirana 136 uzorka otpadne vode Brodsko-posavske županije, 116 uzoraka je u skladu s Vodopravnom dozvolom i Pravilnikom.

Slika 9. prikazuje omjer ispravnih i neispravnih uzoraka voda u ukupnom broju analiziranih uzoraka otpadnih voda kroz 2015. godinu, Zavoda za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije. Vidljivo je da od 136 uzoraka, 116 uzoraka je u skladu s važećom Vodopravnom dozvolom, dok 20 uzoraka ne zadovoljava uvjete propisane Vodopravnim dozvolama.

Slika 10. prikazuje uzroke neispravnosti otpadnih voda. Vidljivo je da neispravni uzorci najviše ne odgovaraju zbog kemijske potrošnje kisika (KPK), suspendirane tvari, biokemijske potrošnje kisika (BPK₅) i ukupnog dušika. Manji broj uzoraka ne odgovara zbog prisutnosti deterdženata u otpadnim vodama, ukupnih ulja i masti, ukupne suspendirane tvari, taloživih tvari, isparnog ostatka, ukupnih fenola, mineralnih ulja i temperature zraka. Uzorci ne odgovaraju uvjetima koji su propisani u Vodopravnoj dozvoli i Pravilniku.

Slika 11. prikazuje najčešće ispitivane parametre u uzorcima otpadnih voda. Vidljivo je da se najčešće ispituje biokemijska potrošnja kisika (BPK₅), kemijska potrošnja kisika (KPK), pH, suspendirana tvar, ukupni fenoli, deterdženti, ukupni dušik, mineralna ulja, te ukupna ulja i masti. Od 136 uzoraka, čak se u 131 uzorku ispitala biokemijska potrošnja kisika, dok se u 130 uzoraka ispitala kemijska potrošnja kisika.

Slika 12. prikazuje parametre koji se rjeđe ispituju u uzorcima otpadnih voda. Ispituju se ukupna suspendirana tvar, temperatura, taložive tvari, ukupni ugljikovodici, željezo, ukupni fenoli, nitriti, aluminij, ukupni aromatski i ukupni halogeni ugljikovodici, otopljeni kisik, klor, boja, miris, isparni ostatak i teško hlapive tvari.

6. ZAKLJUČAK

Prema kemijskoj analizi odabranih uzoraka otpadnih voda iz Brodsko posavske županije i dobivenim rezultatima mogu se proizvesti sljedeći zaključci;

- svi uzorci vode nisu zdravstveno ispravni jer analizirani parametri kod određenih voda nisu zadovoljili propisane vrijednosti Pravilnika i Vodopravne dozvole.

- rezultati analize u 15 % slučajeva ne odgovaraju uvjetima koji su propisani Vodopravnoj dozvoli i Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda zbog povišenih kemijskih parametara iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija.

- rezultati analize u 85 % slučajeva odgovaraju Pravilniku i Vodopravnoj dozvoli i zdravstveno su ispravni te se mogu bez štetnog utjecaja ispustiti u prijemnike.

- svaku otpadnu vodu potrebno je pročistiti odgovarajućim postupcima prije ispusta u prijemnik, na način koji je najamane štetan za okoliš.

- otpadne vode se kemijski ispituju radi utvrđivanja kvalitete otpadnih voda koje se ispuštaju u sustav javne odvodnje, sabirne jame i prirodne prijemnike.

- svaka ustanova ima svoju Vodopravnu dozvolu i parametre koji se ispituju i koji vrijede za njihovu ustanovu i granične vrijednosti dozvoljene za njihovu ustanovu.

- voda se može ispustiti i ako ne zadovoljava uvjete Pravilnika uz određene dopunske mjere za smanjenje opterećenja u otpadnim vodama kako bi se postigli ciljevi zaštite voda.

7. LITERATURA

1. Gulić, I. (2003) *Kondicioniranje vode*. Zagreb: Hrvatski savez građevinskih inženjera
2. Mijatović, I. ; Matošić, M. (2007) *Tehnologija vode (interna skripta)*. Zagreb: Prehrambeno biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu
3. Mušić, M. (2012) *Optimiranje procesa uklanjanja dušika i fosfora u laboratorijskom SBR-u*. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu
4. Papić, S. (2011) *Obrada industrijske otpadne vode iz proizvodnje vinil-klorida primjenom koagulacije, flokulacije i Fentonova procesa*. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
5. Tušar, B. (2004) *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode sa zakonskom regulativom*. Zagreb: CROATIA KNJIGA.
6. Tušar, B. (2009) *Pročišćavanje otpadnih voda*. Zagreb: Kigen d.o.o.
7. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN153/09, 63/11, 56/13)
8. Pravilnik o gospodarenju muljem iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda kada se mulj koristi u poljoprivredi (NN 38/08)
9. Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 40/09, 6/01, 14/01)
10. Uredba o opasnim tvarima u vodama (NN 107/95)
11. International Standard organisation: Determination of total nitrogen-modified Kjeldahl method. ISO 11261:1995
12. International Standard organisation: Determination of the chemical oxygen demand indeks. ISO 15705:2003
13. International Standard organisation: Natural mineral, natural spring, table water, drinking water, ground water, bathing water, pool and waste water- Determination of pH. ISO 10523:2012
14. German standard methods for the examination of water and sludge; general measures of effects and substances (group H), determination methylen blue active substances. DIN 38409_H23-1
15. Annonymus_1, 12.05.2016. url.
www.zvir.hr/ContentDetails/31/gcg/8/lang/HR/Prica-o-vodi.wshtml
16. Annonymus_2, 12.05.2016. url.
http://www.profil-klett.hr/datoteke/skolski-odjel/osnovna-skola/geografija/2014/03/voda_zivot_znaci.pdf
17. Annonymus_3, 14.05.2016. url.

www.ag-metal.net/otpadnevode.htm .

18. Anonymus_4, 17.05.2016. url.

www.tf.unibl.org/materijal_nastavni_predmeti/800053/ispiti/materijal_za_kolokvij

19. Anonymus_5, 20.05.2016. url.

https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/2.6._Prociscavanje_otpadnih_voda%5B6%5D.pdf

20. Anonymus_6, 03.06.2016. url.

https://www.google.hr/search?q=otpadna+voda&tbm=isch&imgil=-OGvH7B6IzuEM%253A%253B_uccpKOML6ZvaM%253Bhttps%25253A%25252F%25252Fwww.emaze.com%25252F%252540AFFZTOZL%25252FOTPADNE-VODEPrirodna&source=iu&pf=m&fir=-OGvH7B6IzuEM%253A%252C_uccpKOML6ZvaM%252C_&usg=__CegE1I5D0susnJmYkEVz9JIJ63I%3D&biw=1366&bih=667&ved=0ahUKEwjC2dqzoofNAhVsDsAKHdDPBXgQyjcILA&ei=CRBPV4KxJeycgAbQn5fABw#imgsrc=-OGvH7B6IzuEM%3A

21. Anonymus_7, 04.06.2016. url.

https://www.google.hr/search?q=Vertikalna+i+kosa+automatska+re%C5%A1etka&tbm=isch&imgil=ISrM7LgTpE3wmM%253A%253BvjNHQYD8buETM%253Bhttp%25253A%25252F%25252Fwww.evib.rs%25252Fproizvodi%25252Fptov%25252Fresetke.php&source=iu&pf=m&fir=ISrM7LgTpE3wmM%253A%252CvjNHQYD8buETM%252C_&usg=__C9jtaAJLOQ_LS8R1Mx1Nz6MazQc%3D&biw=1366&bih=667&ved=0ahUKEwidpdaou4fNAhVKJcAKHekdCgUQyjcIPw&ei=CxFPV93zHcrKgAbpu6go#imgsrc=ISrM7LgTpE3wmM%3A

22. Anonymus_8, 04.06.2016. url.

https://www.google.hr/search?q=Talo%C5%BErik+za+zgrtanje+mulja&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiqqGWpIfNAhXHDMAKHUSOBHUQ_AUIBygB&biw=1366&bih=667#imgsrc=nXO0E7wa2cVNvM%3A

23. Anonymus_9, 11.06.2016. url.

<http://www.hkis.hr/vijesti-detaljno/?newsid=51f190d2-ba2b-42a7-bcfe-a0fc01823eee>

24. Anonymus_10, 04.06.2016. url.

https://www.google.hr/search?q=Uzorkovanje+vode+na+terenu&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiTgraPpYfNAhUaOsAKHaJUCc8Q_AUIBygB&biw=1366&bih=667#imgrc=bM0wCBb1t1_8bM%3A

25. Anonymus_11, 13.6.2016. url.

<http://www.eutechinst.com/images/CyberScanpH510.jpg>

26. Anonymus_12, 13.6.2016. url.

http://www.velp.com/contenuti/prodotti/gallery/16/VELP_COD_Analysis_002_ECO25_Chemical_Oxygen_Demand_gallery.jpg

27. Anonymus_14, 12.06.2016. url.

<http://www.gfos.unios.hr/portal/images/stories/studij/sveucilisni-diplomski/kondicioniranje-voda/skripta-gf-vjezbe.pdf>

28. Glossary, 20.05.2016. url.

www.glossary.periodni.com/glossar.php?hr=Kjeldhalov+postupak

29. Anonymus_15, 22.06.2016. url.

www.asio.cz/hr/prehrambena-industrija

POPIS TABLICA I SLIKA

Tablica 1. Metode određivanja kemijskih parametara otpadnih voda Zavoda za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije

Slika 1. Prikaz neadekvatnih objekata za odvodnju otpadnih voda

Slika 2. Vertikalna i kosa automatska rešetka

Slika 3. Taložnik za zgrtanje mulja

Slika 4. Prikaz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda

Slika 5. Vrste pročišćavanja otpadnih voda

Slika 6. Winkler boce za određivanje BPK_5

Slika 7. COD reaktor za određivanje KPK

Slika 8. pH metar

Slika 9. Omjer odgovarajućih i neodgovarajućih uzoraka

Slika 10. Uzroci neispravnosti uzoraka otpadnih voda

Slika 11. Najčešće ispitivani parametri u uzorcima otpadnih voda

Slika 12. Parametri koji se rjeđe ispituju u uzorcima otpadnih voda

POPIS KRATICA

ISO-međunarodna organizacija za standardizaciju

DIN- kratica njemačkog standarda (DIN-Norm)

HRN- Hrvatska norma

NN-Narodne novine

KPK-kemijska potrošnja kisika

BPK₅-biokemijska potrošnja kisika kroz 5 dana

URL- Uniform Resource Locator, adresa web stranice u *online* svijetu

IZJAVA O AUTORSTVU RADA

Ja, Helena Gusak pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom: Kemijska kakvoća otpadnih voda Brodsko-posavske županije, te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, Datum: _____

Ime i prezime studenta: _____